

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 15 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550238

研究課題名(和文) 帯状レーザー溶融静電紡糸過程におけるテーラーコーンの形成機構の解明

研究課題名(英文) Study on formation mechanism of the Taylor cones at a melt-electrospinning process

研究代表者

小形 信男 (Ogata, Nobuo)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70108249

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：溶融静電紡糸法における繊維細径化を図るために、繊維が形成されるテーラーコーン内での非相溶ブレンド物からの繊維形成機構を解明した。その結果、テーラーコーン先端での局所的溶融体の変形が繊維径を大きく支配することが分かった。そこで、電気的牽引力を効果的に作用させるために装置を改良した。その結果、紡糸空間温度を上げる事が繊維径を小さくするために不可欠であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain nanofiber from melt electrospinning method, we investigate the fiber formation mechanism from the Taylor cones which are formed at the surface on the immisible polymer blend sheet. As a result, it is found that the fiber diameter is strongly influenced by the fiber formation which occurs at the tip of the Taylor cone. Taking account of this conclusion, we improve our laser melt electrospinning apparatus. It is found that the fiber diameter is strongly reduced by increasing temperature of the spinning space.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：ナノファイバー レーザ 溶融静電紡糸 エンジニアリングプラスチック

1. 研究開始当初の背景

近年、新材料としてナノ繊維材料は注目されている。この作製方法として、静電紡糸法があり、これは溶液型と熔融型に分類できる。この中で、環境問題の観点から、環境負荷の少ない熔融静電紡糸法に関する研究が活発に行われるようになってきた。これに関して、申請者の論文の他に複数の研究が報告されるようになり、熔融静電紡糸装置の特許も出願される様になってきている。

諸外国で開発された熔融静電紡糸法の特徴は、融液をあらかじめ容器に用意し、それに取り付けられた金属ノズルとコレクター間に高電圧を印加してナノ繊維を作製するものである。このため、融液が長時間高温に晒され、種々の問題を惹起する。ここで使用されている材料は汎用性高分子であり、エンブラ素材のナノ繊維作製に関する研究は皆無である。また、ナノ繊維の量産化にも至っていない。以上が熔融静電紡糸に関する研究の現状である。

2. 研究の目的

このような研究の現状の中で、帯状レーザーを高分子の熔融法としたレーザー静電紡糸装置を開発した。本研究は、この方法における繊維形成機構を解明することである。帯状レーザー熔融静電紡糸過程における熔融体に形成されるテーラーコーンの形成機構の解明は、微小繊維がこれから吐出するために不可欠である。単一な成分からなる高分子シート材料に形成されるテーラーコーンの特徴は形態的にわかりにくいいため、非相溶ブレンド高分子シートからの繊維形成をブレンド成分の界面の変形情報から考察することとした。また、この考察を元として既存の帯状レーザー熔融静電紡糸装置を改良しエンブラのナノ繊維マットを作製することを試みる。

3. 研究の方法

(1) 汎用性高分子材料であるポリプロピレン(PP)とポリL乳酸(PLLA)が任意の体積比で熔融混練したブレンドシートを作製した。このブレンドシートからレーザー熔融静電紡糸装置を用いて繊維形成を行った。形成された繊維から PLLA 成分をクロロフォルムで抽出し、PP 繊維を得、この形態を観察することによりテーラーコーンで生じる繊維形成機構を考察した。

①試料

PLLAとして Melt index(MI):7.0~8.5g/min(Nature Works)
 PPとして Melt index:3.5 g/min (SIGMA-ALDAICH)およびPP Melt index:150.0g/min(チッソ株式会社)を使用した。

②シート状試料の作製

混練機を使用し、PPと PLLAを180℃、50rpm、の条件で20min混練し、ホットプレスにて170℃、50kgf/cm²の圧力を加えて厚さ

0.2~0.4mmのシート状試料を作製した。

③繊維の作製

作製したシート状試料からレーザー熔融静電紡糸装置を用いて繊維を紡糸し、繊維径を計測した。紡糸条件は、コレクターまでの距離 $C_d=100\text{mm}$ 、印加電圧 $H_v=40\text{kV}$ 、レーザー出力 $L_p=53\sim 58\text{W}$ 、試料供給速度 $F=1.0\sim 5.0\text{mm/min}$ で行った。

④PLLAの除去

紡糸によって得られた繊維をクロロホルムに1昼夜浸し、その後、1昼夜真空乾燥し PLLA を取り除き、繊維径を測定した。

(2) 既存の帯状レーザー熔融静電紡糸装置を改良し、エンブラ(ポリアリレート:LCP)の紡糸を行い、LCPの繊維形成を行った。

①レーザー熔融静電紡糸装置の改良

図1は、改良前の紡糸装置で有り、図2は改良後のミラー型レーザー熔融静電紡糸装置の概略図を示す。この改良した装置では、レー

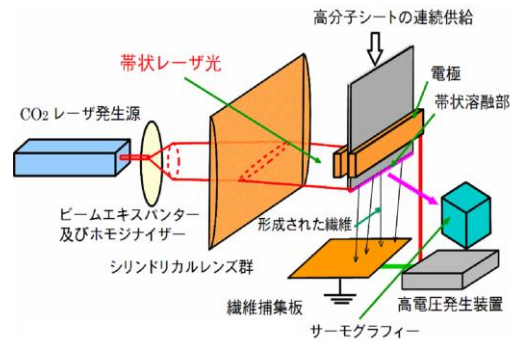


図1. レンズ型紡糸装置の概略図

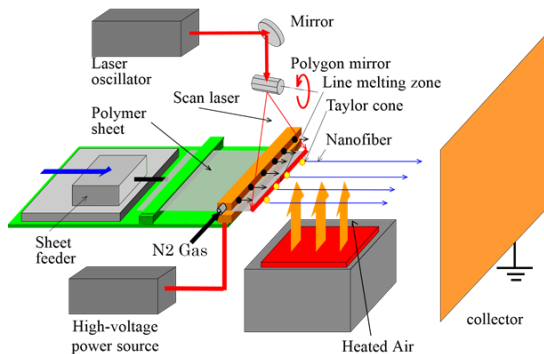


図2. 改良したミラー型紡糸装置の概略図

ザをポリゴンミラーによりスキャンさせ、高分子シートを線状に熔融できる。この装置の大きな特徴は、試料供給を横方向にすることによって、紡糸空間の加熱が可能になったことである。これにより、シート熔融時に形成されるテーラーコーンから繊維が飛翔する際に急冷されることを防ぐことができる。また、電極から N₂ ガスを出し、熔融部分を N₂ 雰囲気にすることによって、レーザーを照射されたシートの酸化劣化を防ぐことができる。この装置によって、更なる繊維の細径化が期

待できる。しかし、ミラー型レーザ溶融静電紡糸装置では、熱的均整度の高いレーザを形成するため、歪な形状のレーザをカットすることで、レーザパワー密度が 30~40%低下してしまっている。そこで、レンズ型レーザ溶融静電紡糸装置において、レーザ出力による繊維の細径化、ミラー型レーザ溶融静電紡糸装置において、紡糸空間温度制御による繊維の細径化を図った。

②試料

Polyarylate として融点 約 285 °C (ポリプラスチックス株式会社)、酸化防止剤として、IRGANOX 1010, IRGAFOS 168 (BASF・ジャパン株式会社)を使用した。

③シート状試料の作製

Polyarylate に IRGANOX, IRGAFOS をそれぞれ 2.5wt%添加し、320°C, 3~5MPa での熱プレスによって、シート状試料を作製した。

④レンズ型レーザ溶融静電防止法による繊維形成

レンズ型レーザ溶融静電防止装置を用いて、印加電圧 4.5kV/cm, シート試料供給速度 3mm/min で固定し、レーザ出力 (L_p)45~61W の条件で繊維形成を行った。

⑤ミラー型レーザ溶融静電紡糸法による繊維形成

ミラー型レーザ溶融静電紡糸装置を用いて印加電圧 3.5kV/cm、レーザ出力 137W、シート試料供給速度 3mm/min 紡糸空間温度 T を 20~330°C の条件で繊維形成を行った。

⑥観察

紡糸した繊維径を SEM で観察し、繊維径の計測を行った。

4. 研究成果

(1) PLLA の添加量が繊維径に及ぼす影響

図 3 に PLLA の添加量が繊維径に及ぼす影響を示す。PP は MI=150.0g/min のものを使用した。PLLA を除去する前では繊維径に大きな変化は現れないが、PLLA を除去した後では PLLA の添加量の増加に伴い繊維径は減少した。

特に、PLLA の体積分率が 50%以上の時顕著

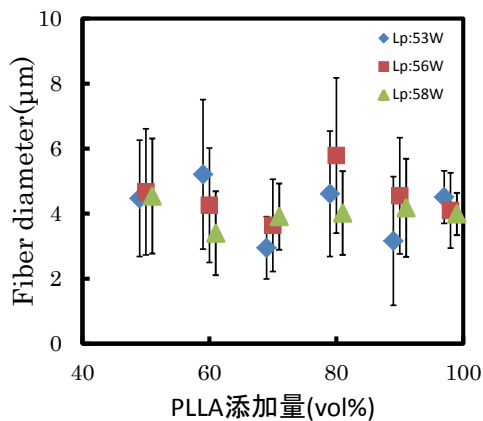


図 3. PLLA 添加量が繊維径に及ぼす影響 (PLLA 抽出前)

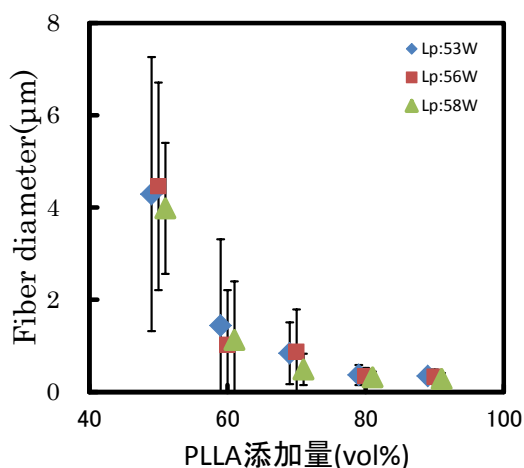


図 3. PLLA 添加量が繊維径に及ぼす影響 (PLLA 抽出後)

である。この原因を考察するために PLLA 抽出による繊維形態を観察した。

図 4 から、繊維に楕円状の繊維が PLLA 含有率が 50%以下の時に多く見られる。他方、PLLA 含有率が 50%以上になると、写真に示す様に、PP の細かい繊維が多く見られる。これは、PP が PLLA の母材に小さい単位で分散していたためと考えられる。すなわち、細かい繊維を得るためには、繊維を形成する粒子単位が小さいことが必要であることが分かる。

PLLA と PP とからなる高分子ブレンドシートから繊維形成を行い、PLLA 成分を除去することにより、溶融静電紡糸で微細繊維形成が困難な PP から、平均繊維径 0.3 μm 以下のナ

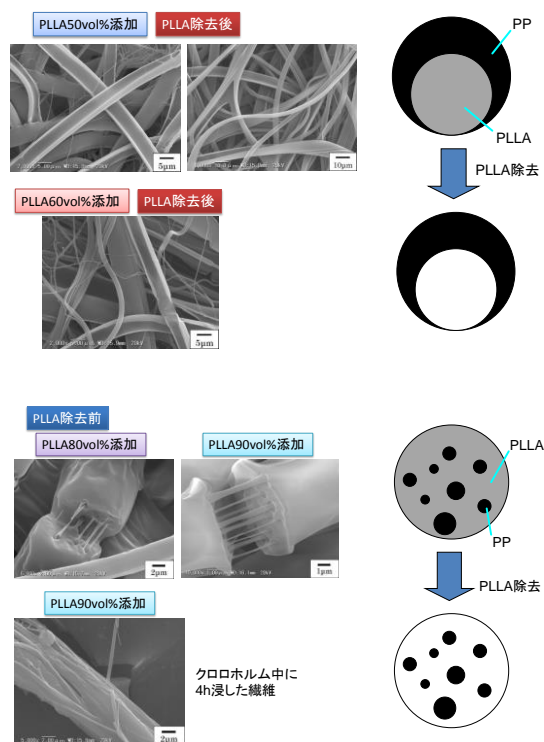


図 4. PLLA 抽出後の繊維形態及び模式的繊維断面図

ノファイバーマットが形成できることが分かった。PLLA 体積含有率がブレンド繊維の径に及ぼす影響がほとんど見られないことから、繊維の更なる細径化には、繊維形成時に作用する静電的牽引力を大きくし、繊維のドラフト延伸を促すことが必要であると考えられた。

(2) LCP からの繊維形成

図5は、改良型レーザ溶融静電紡糸装置のレーザ出力 L_p が繊維径に及ぼす影響を示す。レーザ出力の上昇に伴い、繊維径が減少していることが分かる。これは、レーザ出力が高い程、溶融粘度が低下し、より引き伸ばし易くなったためだと考えられる。また、どのレーザ出力に対しても繊維径の標準偏差が大きい。これは、レーザをレンズによって帯状に広げているため、帯状に広げたレーザの両端でレーザパワー密度が低下していることが原因だと考えられる。これにより、シート溶融部の溶融粘度に差が出てしまい、形成した繊維の繊維径にバラつきが出たと考えられる。

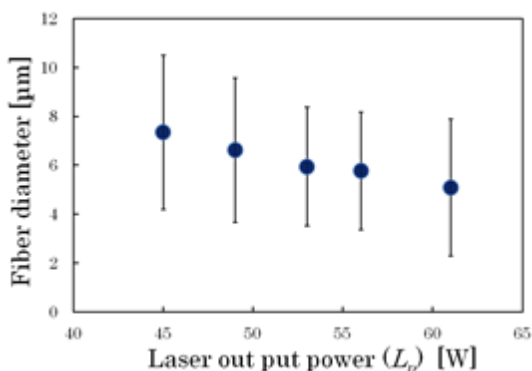


図5. レーザ出力 (L_p) が繊維径に及ぼす影響

図6は、紡糸空間温度 T が繊維径に及ぼす影響を示す。紡糸空間温度が室温の場合、平均繊維径 $8.27 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $2.58 \mu\text{m}$ であった。これに対し、紡糸空間温度を制御することで、繊維径が最大で $5 \mu\text{m}$ 以上減少していることが分かる。紡糸空間温度を上昇させると、 $T: 100^\circ\text{C}$ までは繊維径が増加したが、そこから紡糸空間温度の上昇に伴い、繊維径が減少している。 $T: 320^\circ\text{C}$ 以上になると繊維径が増加してしまっている。 $T: 100^\circ\text{C}$ まで上昇させる際に、繊維径が増加してしまっただけで、その紡糸空間温度では、LCP の溶融粘度や急冷に何の影響もない上、紡糸空間の加熱による熱風が繊維形成を不安定にしまったためだと考えられる。 $T: 100\sim 320^\circ\text{C}$ の範囲で、紡糸空間温度の上昇に伴い、繊維径が減少したのは、紡糸空間温度の上昇に伴い、急冷抑制効果が向上、溶融粘度が低下したためだと考えられる。 $T: 320^\circ\text{C}$ 以上紡糸空間温度を上昇させると、繊維径が増加してしまっただけで、その紡糸空間温度では、LCP の溶融粘度が低下しすぎてしまっ

たためだと考えられる。繊維を引き伸ばすためには、牽引する一方で、保持する力が無ければならない。溶融粘度が低下しすぎると、この保持する力が減少する。LCP は、融点以上の温度では急激に溶融粘度が低下する高分子である。そのため、紡糸空間温度を 320°C より上昇させると引き伸ばす力が減少し、繊維径が増加したのだと考えられる。また、紡糸空間温度が LCP の融点 (約 285°C) 付近で大きく繊維径が減少していることが分かる。これらのことから、繊維の細径化には、紡糸空間温度の制御により溶融粘度を低下させることにより、溶融部分から飛翔する繊維の急冷を抑制することが効果的であると考えられる。

以上の結果から、現段階では、LCP ナノファイバの形成はできていないが、レンズ型レーザ溶融静電紡糸装置のレーザ出力とミラー型レーザ溶融静電紡糸装置の紡糸空間温度制御を組み合わせることで LCP ナノファイバの形成が期待できる。

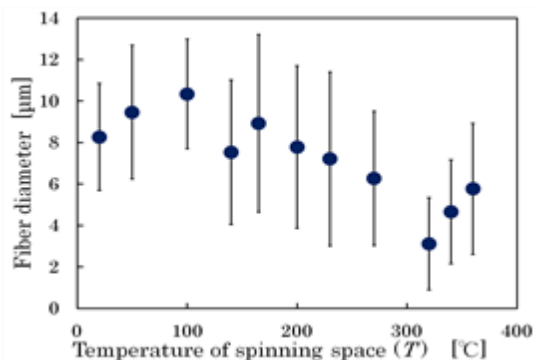


図6. 紡糸空間温度 (T) が繊維径に及ぼす影響

(3) 結論

ナノファイバーマットを得るために、レーザを用いた溶融静電紡糸法を開発した。これを用いての繊維作製を試みた。その結果、繊維径が大きいことが分かった。これを解決するために、繊維が形成されるテーラーコーン内での繊維形成機構を解明する必要がある。そこで、非相溶ブレンド物を作製し、そのブレンドシートからの繊維形成を検討した。その結果、テーラーコーン先端での局所的溶融体の変形が繊維径を大きく支配することが分かった。そこで、電気的牽引力を効果的に作用させるために、紡糸空間温度を制御出来る様に、装置を改良した。その結果、紡糸空間温度を上げる事が繊維径を小さくするために不可欠であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 早乙女俊樹、島田直樹、小形信男、レーザ溶融静電紡糸法によるナノファイバーの作製、レーザ加工学会誌、査読無、Vol.20、No.2、2013、pp.139-141、
- ② K.Nakane, S.Matsuoka, S.Gao, S.Yonezawa, JAE-HO KIM, N.Ogata, Poly (vinyl butyral)-zirconia hybrid films formed by sol-gel process, J. Min. Metall. Sect. B-Metall., 査読有、Vol.49、2013、pp. 77-82、
- ③ N.Shimada, N.Ogata, K.Nakane, T.Ogihara, Spot laser melt electrospinning of a fiber bundle composed of poly(lactide)/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) pie wedge fibers, J. Appl. Polym. Sci., 査読有、Vol.125、2012、pp. E384-E389、

[学会発表] (計 13 件)

- ① K.Nakane, N.Ogata, Formation of Polymeric Nanofibers-Immobilized Enzyme and Super-Refractory Nanofibers Using Polyvinyl Alcohol, Proceeding of the 3rd International Symposium on Advanced Textile Science and Technology, 2013年11月8日、招待講演、浙江理工大学・中国
- ② 中根幸治、小形信男、有機-無機複合体を前駆体とした無機(遷移金属炭化物・窒化物)ナノ繊維の形成、繊維学会秋季研究発表会、2013年9月5日、愛知県豊田市
- ③ 島田直樹、山口新司、中根幸治、小形信男、セルロース系繊維材料を用いた導電性繊維の作製、繊維学会秋季研究発表会、2013年9月5日、愛知県豊田市
- ④ 島田直樹、尾関駿、山口新司、中根幸治、小形信男、レーザ溶融静電紡糸法によるポリブチレンテレフタレート繊維の作製、平成25年度繊維学会年次大会、2013年6月14日、東京都江戸川区
- ⑤ N.Shimada, K.Nakane, T.Ogihara, N.Ogata, Laser Melt-electrospinning of Poly(butylene terephthalate)、第42回繊維工学研究討論会、2013年8月28日、静岡県裾野市

[産業財産権]

○出願状況 (計2 件)

名称：繊維マットの製造方法、及び、繊維マット

発明者：小形信男、島田直樹、山口新司、大橋一宏、植原盛樹、延谷公昭、福田泰弘

権利者：福井大学、アンビック

種類：公開特許公報 (A)

番号：特開2012-112067

出願年月日：平成22年11月24日

国内外の別：国内

名称：紡糸方法、繊維マットの製造方法、紡糸装置、繊維、及び、繊維マット

発明者：小形信男、島田直樹、山口新司、延谷公昭、福田泰弘

権利者：福井大学、アンビック

種類：公開特許公報 (A)

番号：特開2010-275661

出願年月日：平成21年5月28日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：紡糸方法並びにそれを用いた繊維製造方法及び装置

発明者：小形信男、島田直樹、山口新司

権利者：福井大学

種類：特許公報 (B2)

番号：特許第5311455号 (P5311455)

取得年月日：平成25年7月12日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

小形 信男 (OGATA, Nobuo)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70108249

(2)研究分担者

中根 幸治 (NAKANE, Kouji)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50292446

島田 直樹 (SHIMADA, Naoki)

福井大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10545007